

## **B e s c h r e i b u n g**

### **Kationische Diaminopyrazole, ein Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel**

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind neue kationische 4,5-Diamino-pyrazole, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.

Auf dem Gebiet der traditionellen Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche kosmetische Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwickler- und Kupplersubstanzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels. Neben der Erzeugung von Farbeffekten werden an Oxidationsfarbstoffe, die zur Behandlung menschlicher Haare vorgesehen sind, sehr hohe Anforderungen gestellt. Die Farbstoffe müssen einerseits in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sowie nicht sensibilisierend sein. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplerkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann. Ferner wird für die erzielten Haarfärbungen eine gute Waschechtheit, Lichtechtheit, Schweißechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit, Basenechtheit und Reibeechtheit gefordert. In jedem Fall müssen solche Haarfärbungen unter den heute üblichen Alltagsbedingungen mindestens vier bis sechs Wochen stabil bleiben.

Zur Abdeckung des wichtigen Rotbereichs wurde in der Vergangenheit überwiegend 4-Aminophenol als Entwickler verwendet. Wegen Bedenken in Bezug auf die physiologische Verträglichkeit dieser Substanz wurden

auch Pyridin- und Pyrimidinderivate eingesetzt, die allerdings in färberischer Hinsicht nicht zufriedenstellen konnten.

Ebenfalls wurden 4,5-Diamino-pyrazole sowie in 3-Position substituierte 4,5-Diamino-pyrazole anstelle des 4-Aminophenols eingesetzt.

Außerdem ist es aus der WO00/43367 bekannt, kationische Pyrazolderivate einer breiten allgemeinen Formel in Haarfärbemitteln einzusetzen. Der überwiegende Teil der dort beanspruchten Verbindungen ist jedoch nach den in der WO00/43367 angeführten Methoden nicht herstellbar und somit nicht verfügbar.

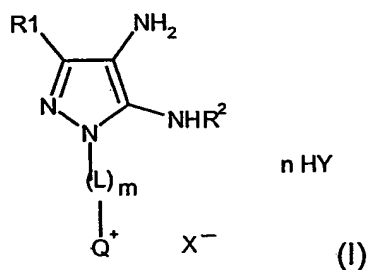
Während die meisten Oxidationsfarbstoffe auf ungeschädigtem Haar kaum Schwächen zeigen, können sich gravierende Unterschiede auf geschädigtem Haar ergeben. Der Friseur kennt daher aus seiner Alltagspraxis das Problem, dass Farbstoffe nicht gleichmäßig auf das zu färbende Haar aufziehen. Während der Haaransatz in der Regel intakt ist, zeigen die Haarspitzen infolge von Witterungseinflüssen, häufigem Waschen und Kämmen im Laufe der Zeit eine Schädigung, die vom Haaransatz zur Haarspitze graduell zunimmt. Beim Färben solcher Haare kann infolge der ungleichmäßigen Haarbeschaffenheit zwischen Ansatz und Spitzen ein ungleichmäßiges Färbeergebnis erhalten werden. Ein weiteres Problem besteht darin, dass beim Waschen gefärbter Haare die Farbstoffe aus den stärker geschädigten Haarpartien, je nach dem Grad der Haarschädigung, stärker ausgewaschen werden als aus ungeschädigten Haarpartien, was nach einigen Haarwäschen immer deutlicher sichtbar werden kann.

Zur Abdeckung insbesondere des Rotbereichs bestand daher weiterhin Bedarf nach geeigneten Farbstoffen, welche über eine gutes und gleichmäßiges Aufziehverhalten verfügen, sowie eine erheblich

verbesserte Stabilität der erzielten Färbungen gegenüber Shampooenieren auf den verschiedensten Haarqualitäten, insbesondere durch Dauerwellen oder Blondieren geschädigtem Haar, aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte kationische Pyrazole die vorstehend genannte Aufgabe in hervorragender Weise lösen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neue kationische 4,5-Diamino-pyrazolderivate der allgemeinen Formel (I)



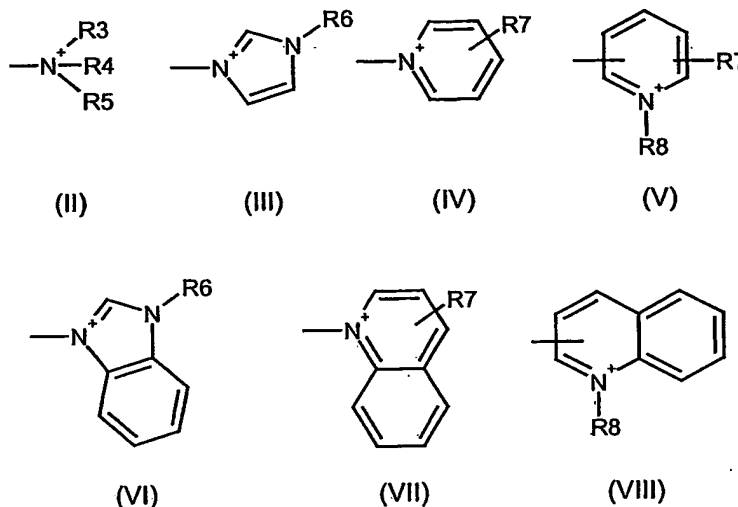
worin

**R1** Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C1-C4)-Aminoalkylgruppe, eine (C1-C8)-Alkylaminogruppe, eine Di(C1-C8)-alkylaminogruppe, eine (C1-C4)-Alkylamino-(C1-C4)alkylgruppe oder eine Di(C1-C4)-alkylamino-(C1-C4)-alkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe darstellt;

**R2** Wasserstoff, eine C1-C6-Alkylgruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe darstellt;

**L** eine Brückengruppe zwischen dem Pyrazolring und der quaternären Gruppe darstellt und aus einem Phenylen-Diradikal oder einem (C1-C2)-Alkylen-Diradikal besteht;

$Q^+$  steht für eine gesättigte kationische Gruppe der Formel (II) oder eine ungesättigte kationische Gruppe der Formeln (III) bis (V) sowie deren benzoaromatischen Analoga der Formeln (VI) bis (VIII),



in denen

**R3** bis **R5** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Polyhydroxyalkylgruppe oder eine (C1-C6)-Alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe darstellen; beziehungsweise zwei der Gruppen **R3** bis **R5** zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Heteroatome (beispielsweise O, N, S) und weitere Substituenten (beispielsweise F, Cl, Br, J, OH, NH<sub>2</sub>, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkoxygruppe, eine (C1-C6)-Alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe) aufweisen kann;

## 5

**R6** eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt;

**R7** ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C9)-Alkylgruppe, eine Aminogruppe, eine Mono(C1-C6)-alkylaminogruppe, eine Di-(C1-C6)-alkylaminogruppe oder eine Pyrrolidinogruppe darstellt;

**R8** eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe, eine Dihydroxypropylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt; und

**X<sup>-</sup>** ein einwertiges oder mehrwertiges Anion, insbesondere ein Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Alkylsulfat-, Arylsulfonat-, Hydrogensulfat-, Sulfat-, Phosphat-, Acetat- oder Tartrat-Ion darstellt;

**HY** für eine anorganische oder organische Säure steht ;

**m** gleich 0 oder 1 ist; und

**n** einen Wert zwischen 0 und 2 aufweist.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in denen

**R1** gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe oder einer Phenylgruppe ist;

**R2** gleich Wasserstoff oder einer Methylgruppe ist;

**R3** bis **R5** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe, darstellen; beziehungsweise zwei der Gruppen **R3** bis **R5** zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Pyrrolidinogruppe, eine Morpholinogruppe oder eine N-Methyl-piperazinogruppe bilden;

**R6** eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellt;

**R7** gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer p-Dimethylaminogruppe oder einer p-Pyrrolidinogruppe ist;

R<sup>8</sup> gleich einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe oder einer Hydroxyethylgruppe ist;

X<sup>-</sup> ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Toluolsulfonat-, Sulfat-, Phosphat-, Acetat- oder Tartrat-Anion darstellt;

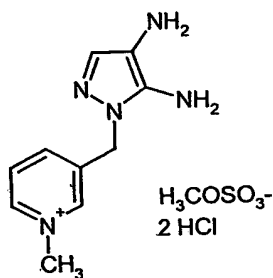
L ein (C1-C2)-Alkylen-Diradikal darstellt und m gleich 1 ist;

HY gleich Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder Weinsäure ist; und

n einen Wert zwischen 0 und 2 besitzt.

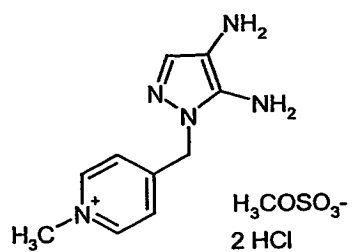
Wegen der hohen Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen der Formel (I) ist es aus Gründen der besseren Handhabbarkeit vorteilhaft, diese nicht als freie Basen, sondern vorzugsweise als Säureaddukte zu isolieren. Die so erhaltenen Salze sind gegen Luftoxidation weitgehend unempfindlich.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind:



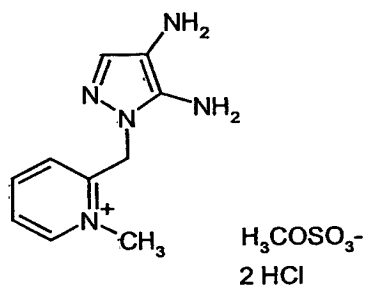
(I-a)

3-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid



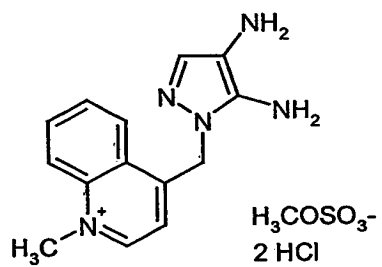
(I-b)

4-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid



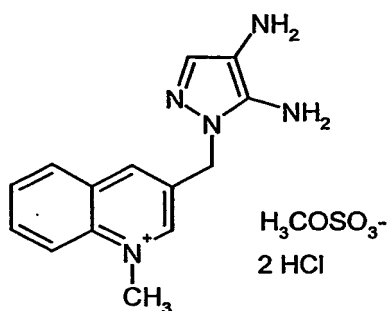
(I-c)

2-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid



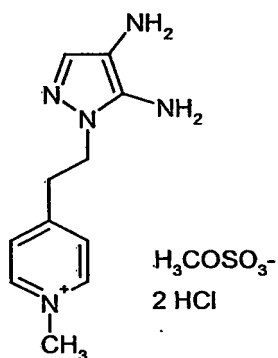
(I-d)

4-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylquinolinium-methylsulfat-Dihydrochlorid



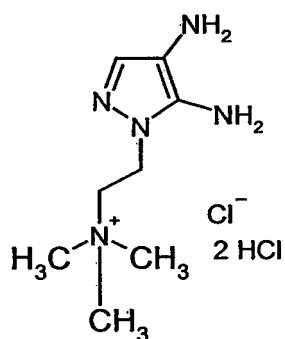
(I-e)

3-[(4,5-Diamino-1*H*-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylquinolinium-methylsulfat-Dihydrochlorid



(I-f)

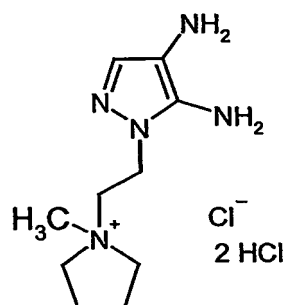
4-[2-(4,5-Diamino-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid



(I-g)

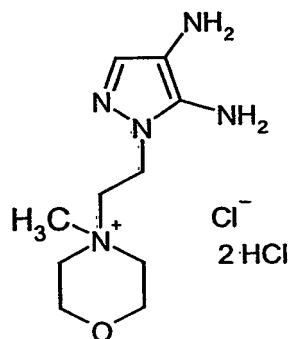
2-(4,5-Diamino-1*H*-pyrazol-1-yl)-*N,N,N*-trimethylethanaminium-chlorid-Dihydrochlorid





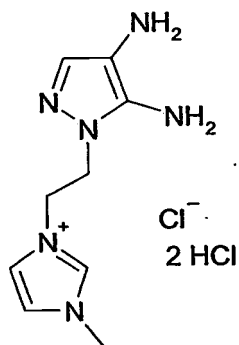
(I-h)

1-[2-(4,5-Diamino-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl]-1-methylpyrrolidinium-chlorid-Dihydrochlorid



(I-i)

4-[2-(4,5-Diamino-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl]-4-methylmorpholin-4-ium-chlorid-Dihydrochlorid



(I-k)

3-[2-(4,5-Diamino-1*H*-pyrazol-1-yl)ethyl]-1-methyl-1*H*-imidazol-3-ium-chlorid-Dihydrochlorid

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich hervorragend als Farbstoff-Vorstufen im oxidativen System zum Färben von Keratinfasern. Obwohl sich die Verbindungen der Formel (I) insbesondere für die Verwendung zur Färbung von Keratinfasern, beispielsweise Wolle, Seide oder Haaren - insbesondere menschlicher Haare-, eignen, ist es prinzipiell auch möglich, mit diesen Verbindungen andere natürliche oder synthetische Fasern, beispielsweise Baumwolle oder Nylon 66, zu färben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern -insbesondere Haaren-, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein kationisches 4,5-Diaminopyrazol der allgemeinen Formel (I) oder dessen Salz mit organischen oder anorganischen Säuren, enthält.

Das 4,5-Diaminopyrazol der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 6 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl alleine als auch in Kombination mit weiteren Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen, die üblicherweise in oxidativen Färbesystemen zur Färbung von Fasermaterialien Verwendung finden, eingesetzt werden.

Als geeignete Kupplersubstanzen können insbesondere genannt werden: N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-

hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1-(3-methoxypropoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 1,3-Dihydroxy-2,4-dimethyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol,

6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 4-Hydroxy-indol, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, oder deren Salze.

Zur Herstellung von naturnahen Tönen und modischen Rottönen ist es besonders vorteilhaft, Verbindungen der Formel (I) in Kombination mit zusätzlichen Entwicklersubstanzen einzusetzen. Als Entwicklersubstanzen kommen p-Phenylendiamine, p-Aminophenole sowie weitere 4,5-Diamino-pyrazole oder deren Salze in Betracht.

Insbesondere sind die folgenden Entwicklersubstanzen zu nennen:

1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)-(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methyl-phenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol,

4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol und 2-Amino-5-methyl-phenol oder deren Salze.

In dem erfindungsgemäßen Mittel sind die vorgenannten bekannten Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 und 6 Gewichtsprozent, enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) können selbstverständlich auch in Kombination mit üblichen direktziehenden anionischen, kationischen, amphoteren oder nicht-ionischen Farbstoffen verwendet werden. Zu den bevorzugten anionischen Farbstoffen zählen beispielsweise: 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13, Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]-pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720;

Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)-azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanaminium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro-[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)-phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxy-naphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)-carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)-carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-

oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)-amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure Natriumsalz Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

Zu den bevorzugten kationischen Farbstoffen zählen beispielsweise:

9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)-phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris(4-amino-3-methylphenyl)-carbenium-chlorid (CI42520; Basic

Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitro-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenyl-phenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxy-phenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxy-phenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57) und Bis[4-(diethyl-amino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI42040; Basic Green No. 1).

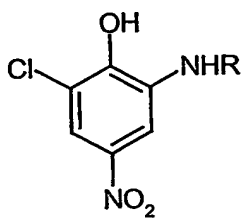
Als geeignete nichtionische Farbstoffe (insbesondere zum besseren Farbausgleich und zur Erzeugung von speziellen Nuancen können beispielsweise genannt werden: 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitro-phenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxy-propoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Amino-ethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9),



1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-methylamino-4-nitrophenol 2-Chlor-6-[(2-hydroxyethyl)amino]-4-nitro-phenol, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitro-pyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-

hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxy-propyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)-amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethyl-amino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfo-phenyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methyl-amino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Amino-phenyl)azo]-1-[di(2-hydroxy-ethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-((4-(Acetylamino)phenyl)-azo)-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

Aus der Gruppe der direktziehenden Farbstoffe besonders zu erwähnen sind 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Ethylamino-4,6-dinitrophenol, 2-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-4,6-dinitrophenol sowie Farbstoffe der allgemeinen Formel (IX),



Formel (IX)

worin R gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe oder einer Hydroxyethylgruppe ist.

Die Gesamtkonzentration an direktziehenden Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Selbstverständlich können die Farbstoffe, sofern es Basen sind, auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse – gegebenenfalls in Kombination mit oxidativen Haarfarbvorstufen und/oder direktziehenden Farbstoffen- appliziert.

Darüber hinaus können in dem Färbemittel noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Komplexbildner, Konservierungsstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre

Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Haarfärbemittel wird durch Mischen der Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel unmittelbar vor der Anwendung hergestellt.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 1- bis 12prozentigen, vorzugsweise einer

3- bis 6prozentigen, wässrigen Lösung, in Betracht. Das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel beträgt hierbei vorzugsweise etwa 5:1 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Es ist prinzipiell auch möglich, zur Oxidation der Farbstoffe anstelle der vorgenannten Oxidationsmittel Luftsauerstoff zu verwenden.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Haarfärbemittels stellt sich bei der Mischung der Farbträgermasse (deren pH-Wert etwa gleich 6 bis 11,5 ist) mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel (dessen pH-Wert etwa gleich 2 bis 6,5 ist) auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimenge in der Farbträgermasse und die Säuremenge im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren und im gebrauchsfertigen Zustand einen pH-Wert von etwa 3 und 11, vorzugsweise etwa 5 bis 10, aufweisen. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)amino-methan, Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Wert-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Anschliessend trägt man eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses

Gemisches auf das Haar auf und läßt das Gemisch bei etwa 15 bis 50 Grad Celsius, vorzugsweise 30 bis 40 Grad Celsius, etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel mit einem Gehalt an kationischen 4,5-Diamino-pyrazolen der Formel (I) ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbtönen, insbesondere im Bereich der modischen Rottöne. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität und Leuchtkraft aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich insbesondere darin, dass diese Mittel auch unterschiedlich stark vorgeschädigtem Haar eine gleichmässige und haltbare Anfärbung ermöglichen.

Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich nach dem folgenden Verfahren herstellen:

Zunächst wird das 4,5-Diaminopyrazol-Derivat durch die Einbringung einer Schutzgruppe gegen die nachfolgend verwendeten Alkylierungsmittel geschützt. Vorzugsweise werden hierzu die Pyrazole durch eine zu einem späteren Zeitpunkt leicht abspaltbaren Schutzgruppe, insbesondere eine

*t*-Butoxycarbonylgruppe, an der Aminogruppe in 4-Stellung substituiert. Präparativ von Vorteil sind die Umsetzungen von Pyrazolen mit Di-*tert*-butyl-dicarbonat (BOC-Anhydrid) im neutralen Bereich in gepufferten wässrig-organischen Systemen, wie zum Beispiel Wasser/Tetrahydrofuran/Natriumhydrogencarbonat. In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, zweiphasig zu arbeiten, zum Beispiel in einer gepufferten wässrigen Lösung, die mit einer organischen, mit Wasser nicht oder nur zu einem geringen Teil mischbaren Phase überschichtet ist. Nach der Einführung der Schutzgruppe wird das geschützte Pyrazol-Derivat entweder aus homogener Mischung durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel extrahiert oder – in den Fällen der zweiphasigen Reaktionsführung – die organische Phase abgetrennt und aufgearbeitet.

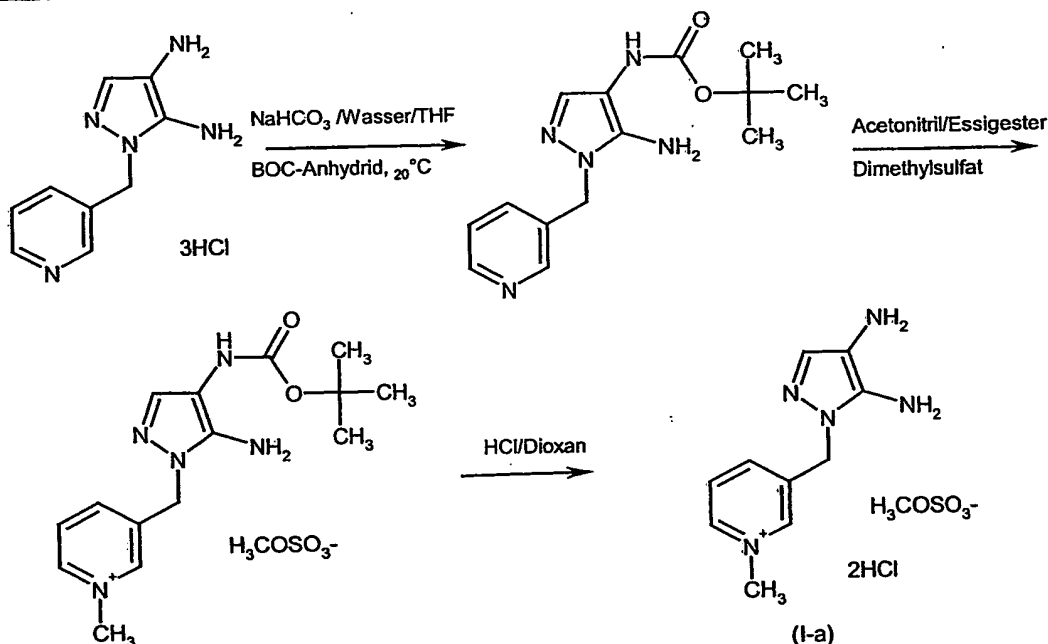
Anschließend erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel die Alkylierung am quaternisierbaren Stickstoff in der Seitenkette. Als Alkylierungsmittel können insbesondere verwendet werden: Dialkylsulfate, Arylsulfonate, Alkylhalogenide, Meerweinsalze; besonders geeignet sind Dimethylsulfat, Dimethyloxoniumtetrafluorborat und Diethyloxoniumtetrafluorborat. Die Reaktionstemperaturen richten sich hierbei nach der Reaktivität des verwendeten Alkylierungsmittels und liegen zwischen 0 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 60 °C. Besonders bevorzugt sind Alkylierungen mit Dimethylsulfat bei Raumtemperatur (20 bis 30 °C). Für die Durchführung der Alkylierung geeignete Lösungsmittel sind insbesondere Essigester, Dioxan, Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Butyronitril oder 3-Methoxypropionitril sowie eine Mischung dieser Lösungsmittel. Im Anschluß an die Alkylierung werden die erhaltenen quaternären Ammoniumsalze abgetrennt. Die Ammoniumsalze fallen hierbei in der Regel bereits als Rohprodukt in sehr reiner Form an.

Ohne weitere Trocknung können die BOC-Schutzgruppen anschließend im saueren Medium sehr leicht entfernt werden.

Die zur Abspaltung der Schutzgruppen verwendeten Säuren, beispielsweise, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, stabilisieren gleichzeitig die unmittelbar anfallenden kationischen 4,5-Diaminopyrazole der Formel (I). Als besonders geeignet hat sich hierbei eine Mischung aus Salzsäure und Dioxan erwiesen.

Anhand eines konkreten Beispiels (Verbindung der Formel (I) mit  $R_1=R_2=H$ ,  $L=CH_2$ ,  $Q^+ = N$ -Methyl-Pyridinium,  $X^- =$  Methysulfat; entspricht Formel (I-a)) soll der Verfahrensablauf im nachfolgenden Schema 1 veranschaulicht werden.

Schema 1



Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.



## Beispiele

### **Beispiel 1: Herstellung von 3-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid**

#### **Stufe 1.1: 2-Pyridin-3-ylmethyl-2H-pyrazol-3-ylamin**

Die Substanz wird in Analogie zu der Vorschrift aus der FR-A 983 037 bzw. H. Höhn, Z. Chem., 10. Jg. (1970), Heft 10 unter Verwendung von Pyridin-3-carbaldehyd anstelle von Pyridin-4-carbaldehyd in 87%iger Ausbeute hergestellt.

Schmelzpunkt: 111-112 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 8,46 ppm (dd, 1H); 8,40 ppm (d, 1H); 7,50 ppm (m, 1H); 7,35 ppm (dd, 1H); 7,11 ppm (d, 1H); 5,34 ppm (s, 1H); 5,31 ppm (d, 2H); 5,17 ppm (s, 2H).

#### Elementaranalyse:

[C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> ; M = 174,21]	%C	%H	%N
ber.:	62,05	5,79	32,16
gef.:	62,01	5,88	32,46

#### **Stufe 1.2: 4-Nitroso-2-pyridin-3-ylmethyl-2H-pyrazol-3-ylamin**

39,2 g (225 mmol) der Stufe 1.1 werden in 400 ml Ethanol und 40,5 g einer 32%igen Salzsäure gelöst und bei 0 bis 5 °C innerhalb von 20 Minuten mit 29 g (248 mmol) Isopentylnitrit versetzt. Nach 3 Stunden Rühren im Eisbad erhält man eine gelbe Suspension. Man saugt ab, wäscht mit wenig Ethanol nach und trocknet im Vakuum. Es werden 42 g eines orangenen Rohproduktes erhalten, das ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt werden kann.

**Stufe 1.3: 2-Pyridin-3-ylmethyl-2H-pyrazolyl-3,4-diamin-Trihydrochlorid**

8 g Rohprodukt aus Stufe 1.2 werden in 120 ml Ethanol an 0,8 g Pd/C (10%ig) bei 9 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 4 Stunden wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit 20 ml einer 32%igen Salzsäure versetzt und die Lösung unter reduziertem Druck aufkonzentriert, wobei das Produkt ausfällt. Man saugt ab und kristallisiert aus 30 ml Ethanol um. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man 8 g eines farblosen Produktes.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 10,1 (s breit, 6H + Wasser); 8,91 ppm (d, 1H); 8,80 ppm (s, 1H); 8,35 ppm (m, 1H); 8,10 ppm (m, 1H); 7,38 ppm (s, 2H); 5,49 ppm (s, 2H).

Elementaranalyse:

$[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5 \cdot 3\text{HCl}, \text{M} = 298,6]$	%C	%H	%N	%Cl
ber.:	36,20	4,73	23,45	35,62
gef.:	36,30	4,70	23,40	35,40

**Stufe 1.4: tert-Butyl-5-amino-1-(3-pyridinylmethyl)-1H-pyrazol-4-ylcarbamat**

4,51 g (15 mmol) Stufe 1.3 werden in einem Gemisch aus 50 ml Tetrahydrofuran und 25 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung mit 4 g (18 mmol) Di-tert-butyl-dicarbonat versetzt und 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, wobei bis zum Ende der Umsetzung eine gleichmässige Gasentwicklung zu beobachten ist. Danach wird die Reaktionsmischung auf 200 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 350 ml Essigester extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen

Phasen über Magnesiumsulfat wird die erhaltene Lösung auf etwa 30 ml aufkonzentriert, wobei man einen Niederschlag erhält. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Ether nach und trocknet ihn im Vakuum. Es werden 2,8 g (69% der Theorie) eines farblosen Feststoffes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 8,46 ppm (d, 1H); 8,39 ppm (s, 1H); 8,18 ppm (s, 1H); 7,51 ppm (d, 1H); 7,34 ppm (m, 1H); 7,20 ppm (s, 1H); 5,14 ppm (s, 2H); 5,00 ppm (s, 2H); 1,43 ppm (s, 9H). Beim Versetzen der Messprobe mit  $\text{D}_2\text{O}$  verschwinden die Signale bei 8,18 und 5,00 ppm.

**Stufe 1.5: tert-Butyl-5-amino-1-[(1-methyl-3-pyridiniumyl)methyl]-1H-pyrazol-4-ylcarbamat-methylsulfat**

1,45 g (5 mmol) der Verbindung aus Stufe 1.4 werden in 15 ml eines 1:1-Gemisches aus Essigester und Acetonitril bei Raumtemperatur mit 0,63 g (5 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Man lässt über Nacht rühren, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit wenig Ether nach. Man erhält 1,8 (87% der Theorie) eines blassgelben Salzes mit einem Schmelzpunkt von 141 bis 142 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 8,91 ppm (d, 1H); 8,87 ppm (s, 1H); 8,27 ppm (s, 1H); 8,19 ppm (d, 1H); 8,10 ppm (t, 1H); 7,31 ppm (s, 1H); 5,32 ppm (s, 2H); 5,08 ppm (s breit, 2H); 5,35 ppm (s, 3H); 3,37 ppm (s, 3H); 1,43 ppm (s, 9H).

**Stufe 1.6: 3-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid**

0,5 g (1,2 mmol) der Verbindung aus Stufe 1.5 werden bei Raumtemperatur in 10 ml einer 4-molaren Lösung von Salzsäure in Dioxan gegeben und 15 Minuten lang gerührt. Man erhält eine farblose Suspension. Nach dem Absaugen des Niederschlages, Nachwaschen mit

wenig Dioxan und Trocknen im Vakuum werden 1,8 g (93% der Theorie) eines farblosen Produktes isoliert, die sich an der Luft sehr schnell rot verfärben.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ= 10,02 ppm (s breit, 2H); 8,99 ppm (s, 1H); 8,96 ppm (d, 1H); 8,27 ppm (d, 1H); 8,13 ppm (dd, 1H); 7,34 ppm (s, 1H); 5,42 ppm (s, 2H); 4,80 ppm (s breit, 2H); 4,36 ppm (s, 3H); 3,57 ppm (s, 9H).

**Beispiel 2: Herstellung von 4-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-dihydrochlorid**

**Stufe 2.1: 2-Pyridin-4-ylmethyl-2H-pyrazol-3-ylamin**

Die Substanz wird nach FR-A 983 037 bzw. H. Höhn, Z. Chem., 10. Jg. (1970), Heft 10 hergestellt.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 8,49 ppm (m, 2H); 7,14 ppm (d, 1H); 7,02 ppm (d, 1H); 5,34 ppm (m, 3H); 5,18 ppm (s, 2H).

**Stufe 2.2: 4-Nitroso-2-pyridin-4-ylmethyl-2H-pyrazol-3-ylamin-hydrochlorid**

30 g (172 mmol) der Stufe 2.1 werden in 300 ml Ethanol und 1 g einer 32%igen Salzsäure suspendiert und im Eisbad innerhalb von 10 Minuten tropfenweise mit 22,1 g (189 mmol) Isopentylnitrit versetzt. Man rührt noch 3 Stunden im Eisbad, wobei man eine bräunliche Suspension erhält. Anschließend wird filtriert, mit wenig kaltem Ethanol nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 38,1 g (92% der Theorie) eines orangefarbenen Feststoffs, der ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt werden kann.

**Stufe 2.3: 2-Pyridin-4-ylmethyl-2H-pyrazole-3,4-diamin-trihydrochlorid**

In einem Autoklaven werden 38,1 g (158 mmol) Rohprodukt aus Stufe 2.2 in 800 ml Ethanol suspendiert und bei 9 bar Wasserstoffdruck 2 Stunden lang an 3,8 g Pd/C (10%ig) hydriert. Danach filtriert man den Katalysator über Kieselgur ab, versetzt das Filtrat mit 200 ml 3M ethanolischer Salzsäure und konzentriert die Lösung am Rotationsverdampfer bei 40 °C bis zum Einsetzen der Kristallisation auf. Zur Vervollständigung der Kristallisation kühlt man im Eisbad und saugt anschließend ab. Man wäscht mit wenig Essigester nach und trocknet das Produkt bei 40 °C im Vakuum. Es werden 19,5 g (41 % der Theorie) eines leicht rosafarbenen Pulvers erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 10,2 ppm (s breit, 3H); 8,92 ppm (d, 2H); 7,66 ppm (d, 2H); 7,41 ppm (s, 1H); 7,20 ppm (s breit, 3H + Wasser); 5,62 ppm (s, 2H).

Elementaranalyse:

[C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> (2,86 HCl)/(0,38 H <sub>2</sub> O)]	%C	%H	%N	%Cl
ber.:	35,99	4,91	23,32	33,76
gef.:	35,80	4,80	23,30	33,80

**Stufe 2.4: *t*-Butyl-5-amino-1-(4-pyridinylmethyl)-1H-pyrazol-4-ylcarbamat**

1,4 g (4,7 mmol) des Produktes aus Stufe 2.3 werden in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert und dann mit 12 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, wobei man unter leichter Gasentwicklung eine bräunliche Lösung erhält. Man gibt 2,05 g (9,4 mmol) BOC-Anhydrid zu und läßt 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Man gießt den Reaktionsansatz auf 100 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 100 ml Essigester. Die vereinigten Phasen werden über Magnesiumsulfat

getrocknet, und die Lösung sodann am Rotationsverdampfer bis zum Beginn der Kristallisation eingengt. Nach Rühren im Eisbad, Filtrieren und Nachwaschen mit wenig kaltem Essigester wird das Produkt bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Es werden 0,8 g (59 % der Theorie) eines beigefarbenen Produktes erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 8,49 ppm (d, 2H); 8,21 ppm (s, 1H); 7,24 ppm (s, 1H); 7,02 ppm (d, 2H); 5,15 ppm (s, 2H); 4,98 ppm (s, 2H); 1,44 ppm (s, 9H).

**Stufe 2.5: *t*-Butyl-5-amino-1-[(1-methyl-4-pyridiniumyl)methyl]-1H-pyrazol-4-ylcarbamat-methylsulfat**

0,69 g (2,4 mmol) des Produktes aus Stufe 2.4 werden in 10 ml Essigester mit 0,38 g (3 mmol) Dimethylsulfat versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es scheidet sich ein viskoses Öl ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und verworfen. Ohne weitere Reinigung wird der Rückstand in der nächsten Stufe umgesetzt.

**Stufe 2.6: 4-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-dihydrochlorid**

Der Rückstand aus Stufe 2.5 wird mit 10 ml 4M Salzsäure in Dioxan versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Dioxan nachgewaschen und bei 40 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 100 mg eines schwach rosafarbenen Produktes, das sehr hygroskopisch ist.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ= 10,09 ppm (s breit, 2H); 8,94 ppm (d, 1H); 8,88 ppm (d, 1H); 7,68 ppm (d, 1H); 7,61 ppm (d, 1H); 7,38 ppm (s, 1H); 5,55 ppm (s, 2H); 4,31 ppm (s, 3H); 3,57 ppm (s, 3H).

**Beispiel 3: Oxidationshaarfärbemittel, basisch**

0,30 g	Ascorbinsäure
0,40 g	Natriumsulfit
2,00 g	Decylglucoside
7,85 g	Ethanol
0,97 g	Pyrazol der Formel (I) gemäß Beispiel 1.6
Z g	Kuppler gemäß Tabelle 1
9,10 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung werden 100 Gramm der vorstehenden Farbträgermasse mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt und die erhaltene gebrauchsfertige Färbelösung in der erforderlichen Menge auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser ausgespült und getrocknet. Die erhaltenen Farbnuancen und Farbtintensitäten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1**

Bsp.	[g]	Kupplersubstanz	Farbton	Intensität
3a	0,27 g	3-Aminophenol	kaminrot	++
3b	0,28 g	Resorcin	rosé	o
3c	0,31 g	5-Amino-2-methylphenol	leuchtend orange-rot	++
3d	0,60 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxy-ethoxy)- benzol-Dihydrochlorid	dunkel- violett	++
3e	0,45 g	3-Dimethylamino-phenyl-harnstoff	stahlblau	++

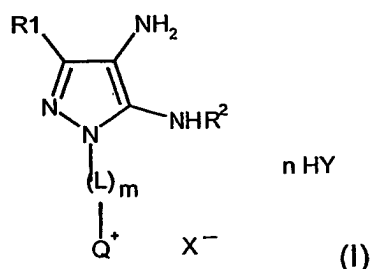
(o) = mittel, (+) = stark, (++) = sehr stark

Alle Prozentangaben stellen –soweit nicht anders angegeben–  
Gewichtsprozent dar.



## Patentansprüche

1. Kationische 4,5-Diamino-pyrazolderivate der allgemeinen Formel (I)



worin

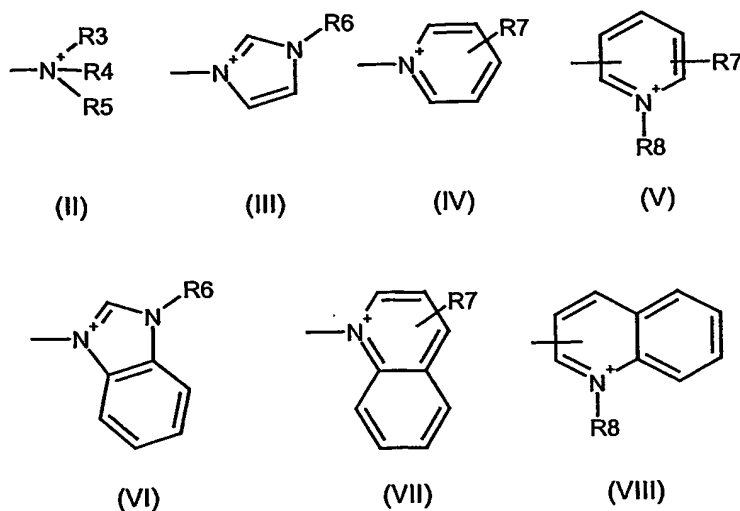
**R1** Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C1-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C1-C4)-Aminoalkylgruppe, eine (C1-C8)-Alkylaminogruppe, eine Di(C1-C8)-alkylaminogruppe, eine (C1-C4)-Alkylamino-(C1-C4)alkylgruppe oder eine Di(C1-C4)-alkylamino-(C1-C4)-alkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Heteroarylgruppe darstellt;

**R2** Wasserstoff, eine C1-C6-Alkylgruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Polyhydroxyalkylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe darstellt;

**L** eine Brückengruppe zwischen dem Pyrazolring und der quaternären Gruppe darstellt und aus einem Phenylen-Diradikal oder einem (C1-C2)-Alkylen-Diradikal besteht;

**Q<sup>+</sup>** steht für eine gesättigte kationische Gruppe der Formel (II) oder eine ungesättigte kationische Gruppe der Formeln (III) bis (V) sowie deren benzoaromatischen Analoga der Formeln (VI) bis (VIII),

34



in denen

**R3** bis **R5** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C1-C6)-Alkylgruppe, eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C3-C6)-Polyhydroxyalkylgruppe oder eine (C1-C6)-Alkoxy-(C1-C4)-alkylgruppe darstellen; beziehungsweise zwei der Gruppen **R3** bis **R5** zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Heteroatome und weitere Substituenten aufweisen kann;

**R6** eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt;

**R7** ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte (C1-C9)-Alkylgruppe, eine Aminogruppe, eine Mono(C1-C6)-alkylaminogruppe, eine Di-(C1-C6)-alkylaminogruppe oder eine Pyrrolidinogruppe darstellt;

**R8** eine geradkettige oder verzweigte (C1-C8)-Alkylgruppe, eine Allylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe, eine Dihydroxypropylgruppe oder eine Benzylgruppe darstellt und

**X<sup>-</sup>** ein einwertiges oder mehrwertiges Anion darstellt;  
**HY** für eine anorganische oder organische Säure steht;  
**m** gleich 0 oder 1 ist; und  
**n** einen Wert zwischen 0 und 2 aufweist.

2. Kationisches 4,5-Diamino-pyrazolderivat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

**R1** gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe oder einer Phenylgruppe ist;

**R2** gleich Wasserstoff oder einer Methylgruppe ist;

**R3** bis **R5** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe, darstellen; beziehungsweise zwei der Gruppen **R3** bis **R5** zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, eine Pyrrolidinogruppe, eine Morpholinogruppe oder eine N-Methyl-piperazinogruppe bilden;

**R6** eine Methylgruppe oder eine Hydroxyethylgruppe darstellt;

**R7** gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer p-Dimethylaminogruppe oder einer p-Pyrrolidinogruppe ist;

**R8** gleich einer Methylgruppe, einer Ethylgruppe oder einer Hydroxyethylgruppe ist;

**X<sup>-</sup>** ein Chlorid-, Bromid-, Methylsulfat-, Toluolsulfonat-, Sulfat-, Phosphat-, Acetat- oder Tartrat-Anion darstellt;

**L** ein (C1-C2)-Alkylen-Diradikal darstellt und **m** gleich 1 ist;

**HY** gleich Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder Weinsäure ist; und

**n** einen Wert zwischen 0 und 2 besitzt.

3. Kationisches 4,5-Diamino-pyrazolderivat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ausgewählt ist aus 3-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid, 4-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid, 2-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid, 4-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylquinolinium-methylsulfat-Dihydrochlorid, 3-[(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)methyl]-1-methylquinolinium-methylsulfat-Dihydrochlorid, 4-[2-(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)ethyl]-1-methylpyridinium-methylsulfat-Dihydrochlorid, 2-(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)-N,N,N-trimethylethanaminium-chlorid-Dihydrochlorid, 1-[2-(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)ethyl]-1-methylpyrrolidinium-chlorid-Dihydrochlorid und 4-[2-(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)ethyl]-4-methylmorpholin-4-ium-chlorid-Dihydrochlorid, 3-[2-(4,5-Diamino-1H-pyrazol-1-yl)ethyl]-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid-Dihydrochlorid.
4. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein kationische 4,5-Diamino-pyrazolderivat nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es das kationische 4,5-Diamino-pyrazolderivat in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthält.
6. Mittel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz und/oder Kupplersubstanz und/oder mindestens einen direktziehenden anionischen, kationischen, amphoteren oder nicht-ionischen Farbstoff enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 3 bis 11 aufweist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel vermischt wird.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.
10. Verfahren zur Herstellung von kationischen 4,5-Diaminopyrazolderivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, bei dem zunächst das 4,5-Diaminopyrazol-Derivat durch die Einbringung einer Schutzgruppe gegen die nachfolgend verwendeten Alkylierungsmittel geschützt wird, sodann das geschützte Pyrazol-Derivat entweder aus homogener Mischung durch ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel extrahiert oder – in den Fällen der zweiphasigen Reaktionsführung – die organische Phase abgetrennt und aufgearbeitet wird, anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel der quaternisierbare Stickstoff in der Seitenkette alkyliert wird, die erhaltenen quaternären Ammoniumsalze abgetrennt werden und abschließend die Schutzgruppe im saueren Medium abgespalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzgruppe eine *t*-Butoxycarbonylgruppe verwendet wird, die durch Umsetzung der Pyrazole mit Di-*tert*-butyl-dicarbonat erhalten wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkylierungsmittel Dimethylsulfat, Dimethyloxoniumtetrafluorborat oder Diethyloxoniumtetrafluorborat verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylierung bei einer Temperatur von 20 bis 60 °C erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylierung in Essigester, Dioxan, Aceton, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Butyronitril, 3-Methoxypropionitril oder einer Mischung dieser Lösungsmittel erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Abspaltung der Schutzgruppe durch eine Mischung aus Salzsäure und Dioxan erfolgt.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D231/38 C07D401/06 C07D403/06 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/43367 A (OREAL ; LAGRANGE ALAIN (FR); TERRANOVA ERIC (FR)) 27 July 2000 (2000-07-27) cited in the application claim 1	1-15
A	WO 02/46165 A (OREAL ; FESSMANN THILO (FR); TERRANOVA ERIC (FR)) 13 June 2002 (2002-06-13) claim 1	1-15
A	WO 97/42173 A (OREAL ; MALLE GERARD (FR); VIDAL LAURENT (FR); BURANDE AGNES (FR); MAU) 13 November 1997 (1997-11-13) claim 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 2005

Date of mailing of the international search report

20/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baston, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P/EP2004/009795

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0043367	A	27-07-2000	FR	2788521 A1		21-07-2000
			AU	766440 B2		16-10-2003
			AU	3054400 A		07-08-2000
			BR	0008896 A		15-01-2002
			CA	2359092 A1		27-07-2000
			CN	1344255 T		10-04-2002
			CZ	20012399 A3		16-01-2002
			EP	1147090 A1		24-10-2001
			WO	0043367 A1		27-07-2000
			HU	0200544 A2		28-08-2002
			JP	2002535312 T		22-10-2002
			PL	353921 A1		15-12-2003
			US	6660046 B1		09-12-2003
			ZA	200105108 A		03-05-2002
WO 0246165	A	13-06-2002	FR	2817551 A1		07-06-2002
			AU	2207402 A		18-06-2002
			BR	0116190 A		25-02-2004
			CN	1478079 T		25-02-2004
			EP	1339693 A1		03-09-2003
			WO	0246165 A1		13-06-2002
			JP	2004515495 T		27-05-2004
			MX	PA03005029 A		05-09-2003
			US	2004083558 A1		06-05-2004
WO 9742173	A	13-11-1997	FR	2748274 A1		07-11-1997
			AU	2779197 A		26-11-1997
			BR	9709888 A		10-08-1999
			CA	2253898 A1		13-11-1997
			EP	0900206 A1		10-03-1999
			WO	9742173 A1		13-11-1997
			JP	3280987 B2		13-05-2002
			JP	2000505087 T		25-04-2000
			US	6118008 A		12-09-2000



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/009795

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D231/38 C07D401/06 C07D403/06 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/43367 A (OREAL ; LAGRANGE ALAIN (FR); TERRANOVA ERIC (FR)) 27. Juli 2000 (2000-07-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-15
A	WO 02/46165 A (OREAL ; FESSMANN THILO (FR); TERRANOVA ERIC (FR)) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Anspruch 1	1-15
A	WO 97/42173 A (OREAL ; MALLE GERARD (FR); VIDAL LAURENT (FR); BURANDE AGNES (FR); MAU) 13. November 1997 (1997-11-13) Anspruch 1	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baston, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP2004/009795

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0043367	A	27-07-2000	FR 2788521 A1 21-07-2000
		AU 766440 B2 16-10-2003	
		AU 3054400 A 07-08-2000	
		BR 0008896 A 15-01-2002	
		CA 2359092 A1 27-07-2000	
		CN 1344255 T 10-04-2002	
		CZ 20012399 A3 16-01-2002	
		EP 1147090 A1 24-10-2001	
		WO 0043367 A1 27-07-2000	
		HU 0200544 A2 28-08-2002	
		JP 2002535312 T 22-10-2002	
		PL 353921 A1 15-12-2003	
		US 6660046 B1 09-12-2003	
		ZA 200105108 A 03-05-2002	
WO 0246165	A	13-06-2002	FR 2817551 A1 07-06-2002
		AU 2207402 A 18-06-2002	
		BR 0116190 A 25-02-2004	
		CN 1478079 T 25-02-2004	
		EP 1339693 A1 03-09-2003	
		WO 0246165 A1 13-06-2002	
		JP 2004515495 T 27-05-2004	
		MX PA03005029 A 05-09-2003	
		US 2004083558 A1 06-05-2004	
WO 9742173	A	13-11-1997	FR 2748274 A1 07-11-1997
		AU 2779197 A 26-11-1997	
		BR 9709888 A 10-08-1999	
		CA 2253898 A1 13-11-1997	
		EP 0900206 A1 10-03-1999	
		WO 9742173 A1 13-11-1997	
		JP 3280987 B2 13-05-2002	
		JP 2000505087 T 25-04-2000	
		US 6118008 A 12-09-2000	